

LIPPEDIMAGE= JP407207436A

PAT-NO: JP407207436A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07207436 A

TITLE: SPUTTERING DEVICE

PUBN-DATE: August 8, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KITAMURA, MAKOTO

TSUTAO, TOMOSHIGE

UEHARA, TAKESHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SEKISUI CHEM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06005720

APPL-DATE: January 24, 1994

INT-CL (IPC): C23C014/34

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a sputtering device with which a composite film having transparency and excellent water repellency and scratching resistance can be formed on a substrate.

CONSTITUTION: In a vacuum chamber, a rotatable sputtering table 5 on which a substrate C is mounted is disposed at the upper part and two or more target holders 13 and 14 are disposed at the lower part facing to the sputtering table 5. Electric power is supplied to each target to perform sputtering. A diffusion preventing tool 11 is formed between target holders in such a manner that the tool 11 stands upward from the bottom surface 12 of the vacuum chamber and the top end of the tool 11 is lower than the sputtering table 5. By this method, chemical reaction among sputtering particles is suppressed and deficiencies in the composition of the composite film are decreased.

COPYRIGHT: (C) 1995, JPO

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07207436 A**

(43) Date of publication of application: 08 . 08 . 95

(51) Int. Cl.

**C23C 14/34**(21) Application number: **06005720**

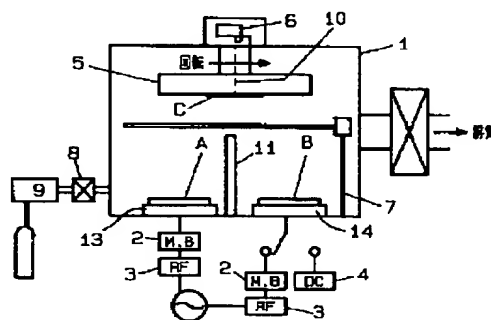
(22) Date of filing: 24 . 01 . 94

(71) Applicant: **SEKISUI CHEM CO LTD**(72) Inventor: **KITAMURA MAKOTO  
TSUTAO TOMOSHIGE  
UEHARA TAKESHI****(54) SPUTTERING DEVICE****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a sputtering device with which a composite film having transparency and excellent water repellency and scratching resistance can be formed on a substrate.

**CONSTITUTION:** In a vacuum chamber, a rotatable sputtering table 5 on which a substrate C is mounted is disposed at the upper part and two or more target holders 13 and 14 are disposed at the lower part facing to the sputtering table 5. Electric power is supplied to each target to perform sputtering. A diffusion preventing tool 11 is formed between target holders in such a manner that the tool 11 stands upward from the bottom surface 12 of the vacuum chamber and the top end of the tool 11 is lower than the sputtering table 5. By this method, chemical reaction among sputtering particles is suppressed and deficiencies in the composition of the composite film are decreased.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-207436

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 2 3 C 14/34

識別記号

庁内整理番号

C 8414-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-5720

(22) 出願日 平成6年(1994)1月24日

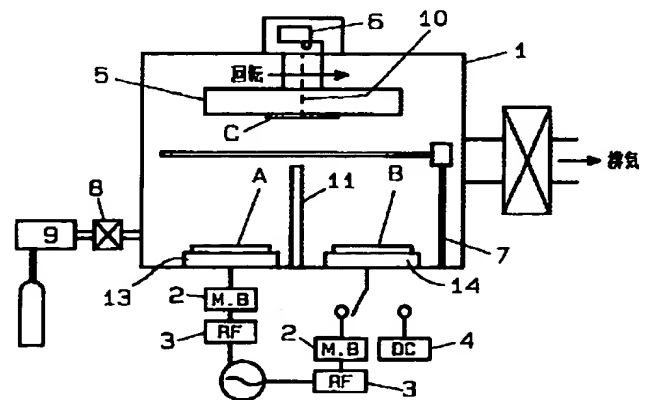
(71) 出願人 000002174  
積水化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
(72) 発明者 北村 真  
大阪府枚方市南楠葉2-36-10  
(72) 発明者 薦尾 友重  
奈良市朱雀3-4-2  
(72) 発明者 上原 剛  
奈良市朱雀3-4-12

(54) 【発明の名称】 スパッタリング装置

(57) 【要約】

【目的】 基材上に、透明性を有し、優れた撥水性と耐擦傷性とが同時に付与された複合膜を形成することが可能なスパッタリング装置を提供する。

【構成】 真空槽1内上部には回転可能なスパッターテーブル5が設けられて基材Cが取り付け可能とされ、真空槽1内下部には二つ以上のターゲット取付具13、14がスパッターテーブル5と対向するように配置され、各ターゲットに電力を投入してスパッタリングを行う装置であって、各ターゲット取付具の間には、真空槽内底面12より上方に向けて拡散防止具11が形成され、拡散防止具11の上端部がスパッターテーブル5よりも低くなるように配置されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】真空槽内上部に回転可能なスパッターテーブルが設けられて基材が取り付け可能とされ、真空槽内下部に二つ以上のターゲット取付具が、上記スパッターテーブルと対向するように配置され、各ターゲットに電力を投入してスパッタリングを行う装置であって、各ターゲット取付具の間には、真空槽内底面より上方に向けて拡散防止具が形成され、拡散防止具の上端部がスパッターテーブルよりも低くなるように配置されていることを特徴とするスパッタリング装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、基材上に撥水性や耐擦傷性に優れた複合膜を形成するために使用されるスパッタリング装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】プラスチックやガラス等の基材上に、撥水性の高い被膜を形成する方法としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン樹脂（以下PTFEという）をはじめとする含フッ素系樹脂をターゲット材として真空蒸着やスパッタリングを行う方法が開示されている（特開昭56-98475号公報、特開昭56-98469号公報）。しかしながら、PTFE等のフッ素系樹脂は撥水性に優れた反面、耐擦傷性に問題があるため、耐擦傷性（ハードコート）の被膜として使用することは困難であった。

【0003】この問題点を解決するために、フッ素系樹脂と金属酸化物の複合膜をプラスチック基材上に設ける方法が開示されている（特開平3-153859号公報）。この方法は、 $\text{SiO}_2$ ターゲットをPTFEで部分的に被覆した複合ターゲットを用い、高周波出力50Wで10分間、高周波スパッタリングを行うことにより、膜厚500Åの $\text{SiO}_2$ -PTFE系の複合膜をプラスチック基材上に形成する方法である。

【0004】しかしながら、上記 $\text{SiO}_2$ -PTFE系の複合膜は耐擦傷性が向上する反面、フッ素系樹脂に比べて撥水性の低下が著しく、優れた撥水性と耐擦傷性を同時に付与することは困難であった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点に鑑みてなされたものであり、その目的は、基材上に、透明性を有し、優れた撥水性と耐擦傷性とが同時に付与された複合膜を形成することが可能なスパッタリング装置を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のスパッタリング装置は、真空槽上部にスパッターテーブルが取付けられ、真空槽内下部には二つ以上のターゲット取付具がスパッターテーブルと対向するように配置され、各ターゲット取付具の間には、真空槽内底面より上方に向けて拡

散防止具が形成されている。

【0007】上記金属酸化物としては、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 等が挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、2種以上が併用されてもよい。上記金属酸化物の中で、特に $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ がより好ましい。

【0008】上記フッ素系樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEという）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（以下FEPという）、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリビニルフルオライド、ポリビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体等が挙げられるが、特にPTFE、FEPが好ましい。

【0009】上記基材としては、ガラス、プラスチック、金属、セラミックス等が挙げられるが、特に、透明性等に優れたガラス、プラスチック（ハードコート処理された）が好ましい。

【0010】本発明のスパッタリング装置としては、多元同時スパッタリング装置が用いられる。以下、多元同時スパッタリング装置につき、図1に示された概要図に基づいて説明する。図中1は真空槽を示し、真空槽1は油回転ポンプとクライオポンプとを組み合わせた排気装置（図示せず）により、所定の圧力（具体的には、 $1 \times 10^{-6}$  Torr以下）に排気される。上記真空槽1内の下部には二つのターゲット取付具13、14が取り付けられたものを使用し、この取付具13及び14にターゲットA及びBがそれぞれ取り付けられる。これらのターゲットのうちの一方が金属酸化物であり、もう一方がフッ素系樹脂である。

【0011】上記ターゲットA及びBは、それぞれ別々のマッチングボックス2、高周波電源3に接続されており、A、Bはそれぞれ異なった高周波電源でスパッタリングすることができる。また、ターゲットBについては、直流電源4への切替えが可能であり、直流電源4によるスパッタリングも行うことができる。金属酸化物として導電材料を用いる場合は金属ターゲットをBとし、直流電源4によるスパッタリングを行ってもよい。また、上記スパッタリング装置は、二つのターゲットA及びBへの投入電力を個別に制御することにより、基材上へ積層する複合膜の組成を制御することができる。

【0012】上記真空槽1内の上部の、ターゲットA及びBと対向する位置に、複合膜を設ける基材Cを取り付けるためのスパッターテーブル5が配置されている。このスパッターテーブル5はモーター6によって、スパッターテーブル5の中心10を回転軸として、一定の回転速度で回転可能となされている。上記基材Cとターゲッ

トA及びBとの間には、シャッター7が設けられる。

【0013】上記真空槽1内には、図1及び図2に示すように、底面12から上方に向けて拡散防止具11が形成され、拡散防止具11の上端部が基材Cよりも低くなるように配置される。この拡散防止具11は、図6～8に示すように、ターゲットAのスパッタリングによって生じるスパッター粒子と、ターゲットBのスパッタリングによって生じるスパッター粒子との間の化学反応を妨げるために設けられる。このようなスパッター粒子同士の化学反応によって、得られた複合膜は組成欠損の多いものとなり、撥水性や耐擦傷性の低下が起こったり、着色したものとなるので好ましくない。

【0014】上記拡散防止具11の形状については特に限定されず、図2～図5に示すように、例えば板状であってもよく円筒状であってもよい。また、上記拡散防止具11の材質としては、特に限定されないが、金属、セラミックス、耐熱性プラスチック等が好ましい。

【0015】上記ターゲットA及びBは、スパッターテーブル5の回転軸10から等距離となるように配置するのが好ましい。また、基材Cの回転数については、基材Cが1回転する毎に、各ターゲットA及びBのスパッターによって成膜される膜厚が10Å以下となるように設定するのが好ましい。

【0016】即ち、一定の条件下（基板間距離、投入電力、ガス圧力）で、ターゲットA及びBのうち大きい方の成膜速度をX（Å/min）、基材Cの回転速度をR（回転/min）とすると、 $X/R \leq 10$ （Å/回転）なる条件を満たす範囲でスパッタリングするのが好ましい。X/Rが上記範囲を超えると、得られる被膜が複合膜とならず積層体となる確率が高くなり、撥水性と耐擦傷性を同時に付与することが難しくなる。スパッタリングによる成膜の場合、成膜速度が1000（Å/min）を超えることは稀であり、R（回転速度）を100（回転/min）以下とすることにより、殆どの場合において上記の条件を満足することができる。

【0017】上記図1に示した多元同時スパッタリング装置を使用して実際にスパッタリングを行うには、まず、ターゲットAにフッ素系樹脂（例えばPTFE）を、ターゲットBに金属酸化物（例えばSiO<sub>2</sub>）をそれぞれ取り付け、さらにスパッターテーブル5に基材C（例えばガラス板）を取り付けた後、モーター6によって10～1000rpmの回転速度で回転させる。尚、この時点では、シャッター7は閉じた状態にして置く。

【0018】次に、排気装置（図示せず）によって、真空槽1内を $1 \times 10^{-4}$ Torr以下に排気した後、ガス導入バルブ8を開くことによって、アルゴンガス等の不活性ガスを真空槽1内に導入する。真空槽1内の圧力は不活性ガスの導入量をマスコントローラー9により調節することによって制御し、成膜時の真空槽1内圧力は $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ Torrの範囲が好ましい。そ

の理由は、真空槽1内圧力がこの範囲を超えると放電が不安定となるために、連続的な成膜が困難となるからである。

【0019】続いて、ターゲットA及びBに、それぞれ独立した電源により高周波電力（Bに導電材料を用いる場合は直流電力でもよい）を投入して放電を行わせ、ターゲットA及びBへの投入電力を各々所定の電力値に設定した後、シャッター7を開け、ターゲットA、Bをスパッタリングすることにより、基材C上への成膜を開始する。

【0020】成膜開始後、ターゲットA、Bへの投入電力をそれぞれ一定に保つことにより、基材C上に金属酸化物とフッ素系樹脂の割合が膜厚方向に一定した複合膜が形成される。各ターゲットへの投入電力を制御することにより、フッ素系樹脂と金属酸化物の成膜速度を制御し、複合膜中のフッ素系樹脂及び金属酸化物の含有量を制御することができる。従って、ターゲットA、Bへの投入電力については、用途に応じて、撥水性及び耐擦傷性のいずれを重視するかにより、適宜決定すればよい。即ち、撥水性をより重視する場合は、フッ素系樹脂ターゲットへの投入電力を金属酸化物ターゲットより高めればよい。

【0021】上記複合膜の膜厚は、100Å以上であれば十分な撥水性を発揮し、耐擦傷性については基材がガラス等の比較的硬い材料の場合は、100Å以上あれば十分な性能を発揮する。しかし、基材がプラスチックなどの比較的硬度の低い材料の場合は、耐擦傷性は基材の影響を受け易く、その影響を受けないためには膜厚1000Å以上の複合膜を設けるか、基材上に1～3μmのハードコート層を設けた後、膜厚100Å以上の複合膜を設けるのが好ましい。

#### 【0022】

【作用】本発明のスパッタリング装置は、真空槽内に設けられた拡散防止具によって、ターゲットA及びBから生じたスパッタ粒子の拡散が妨げられ、スパッタ粒子同士の化学反応が抑制されるため、複合膜中の組成欠損が減少し、撥水性及び耐擦傷性の低下を防止することができる。

#### 【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

（実施例1～3）図1に示した多元同時スパッタリング装置（芝浦製作所製「CFS-8EP-55」）を使用し、基材Cとしてスライドガラス（マツナミ社製「S1111」、サイズ80mm×30mm×1mm）を使用した。上記真空槽（直径450mmの円筒形）1内において、基材Cをスパッターテーブル5に取り付け、ターゲットA及びBをターゲット取付具13、14にそれぞれ取り付け、基材CとターゲットA及びB（いずれも直径125mm）との間の距離、即ち基板間距離が140mmとなるように調節した。さらに、真空槽1内には図4及び図5

5

に示すような円筒状のステンレス製拡散防止具（内径150mm、高さ115mm）11を、その上端部が基材Cより25mm低くなるように配置した。上記スパッターテーブル5は円板の中心を回転軸10として回転可能となされており、ターゲットAにはPTFE（淀川化成社製）、ターゲットBにはSiO<sub>2</sub>をそれぞれ使用した。

【0024】この後、真空槽1内を $1 \times 10^{-5}$ Torrにまで真空排気した後、ガス導入バルブ8を開きスパッターガスとしてArガスをマスフローコントローラー9を用いて真空槽1内に45SCCM導入し、真空槽1内圧力を $5 \times 10^{-5}$ Torrとした。次いで、スパッターテーブル5をモーター6によって回転させながら、ターゲットA及びBに発振周波数13.56MHzの高周波電力を投入して放電を行わせ、続いてシャッター7を開けることにより成膜を開始した。成膜は、表1に示した成膜条件（高周波電力、基板回転速度）で行い、SiO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜膜厚が1000Åとなった時点で、シャッター7を閉じて両ターゲットへの電力投入を中止すると共にArガスの導入及び基材Cの回転を中止し、成膜を終了した。

\* 20

6

\*【0025】（実施例4～6）円筒状の拡散防止具に代えて、図2及び図3に示したような板状のステンレス製拡散防止具11を使用したこと以外は、実施例1と同様にして基材C上にSiO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜を形成した。上記ステンレス製拡散防止具11は、高さ115mm、横幅450mmのものを使用し、その上端部が基材Cより25mm低くなるように配置した。

【0026】（比較例1～4）ターゲットとして、図9及び図10に示したように、SiO<sub>2</sub>28aをPTFE28bで部分的に被覆した複合ターゲット28を使用し、スパッターテーブル5を全く回転させることなく、且つ拡散防止具11を全く使用せずに、表1に示した成膜条件で成膜を行ったこと以外は、実施例1と同様にして基材C上にPTFEとSiO<sub>2</sub>の複合膜を形成した。

【0027】（比較例5～7）拡散防止具11を全く使用せずに、表2に示した成膜条件で成膜したこと以外は、実施例1と同様にして、基材C上にSiO<sub>2</sub>とPTFEの複合膜を形成した。

【0028】

【表1】

		成 膜 条 件				
		ターゲッ ト	高周波 電力 (W)	拡散防 止具形 状	基板回転速度 (回転/分)	成膜時間 (分)
実 施 例	1	$\frac{\text{PTFE}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{100}{200}$	円筒状	20	80
	2	$\frac{\text{PTFE}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{100}{400}$	円筒状	20	40
	3	$\frac{\text{PTFE}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{100}{600}$	円筒状	20	30
	4	$\frac{\text{PTFE}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{100}{200}$	板状	20	65
	5	$\frac{\text{PTFE}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{100}{400}$	板状	20	30
	6	$\frac{\text{PTFE}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{100}{600}$	板状	20	25
比 較 例	1	複合 (10)	150	なし	0	120
	2	複合 (30)	150	なし	0	100
	3	複合 (50)	150	なし	0	85
	4	複合 (70)	150	なし	0	75
	5	$\frac{\text{PTFE}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{100}{200}$	なし	20	40
	6	$\frac{\text{PTFE}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{100}{400}$	なし	20	20
	7	$\frac{\text{PTFE}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{100}{600}$	なし	20	15

註) 複合: 複合ターゲット、( ): 被覆率(%)

【0029】〔複合膜の性能評価〕上記実施例及び比較例で得られた複合膜につき、下記の性能評価を行いその結果を表3に示した。

(a) 膜厚測定

基材の一部をマスキングして複合膜を形成し、マスキング部と複合膜形成部の段差を表面形状測定器(スローン社製「Dektak3030」)により測定して、厚さを求めた。

【0030】(b) 撥水性試験

蒸留水に対する複合膜の接触角を、接触角計(協和界面

科学社製「CA-A型」)により液滴法で測定した。

【0031】(c) 耐擦傷性試験

#0000のスチールウールを膜表面にある圧力で押し当てた状態で、膜を20往復させた後、複合膜の表面状態を目視観察し、膜表面に傷が付かない時の最大圧力をもって耐擦傷(ハードコート)性の指標とした。

【0032】(d) 膜質評価

ESCAによる複合膜の組成分析により、各元素(Si、O、F及びC)の含有量を求め、(Si含有量/O含有量)及び(F含有量/C含有量)の比率と、純粋な

SiO<sub>2</sub>とPTFEの(Si含有量/O含有量)及び(F含有量/C含有量)の比率とをそれぞれ比較して、どの程度の差があるかによって、以下の基準で膜質を評価した。

○: 欠損のない複合膜である

△: 欠損の少ない複合膜である

×: 欠損の多い複合膜である

\*【0033】(e) 着色評価

目視観察により以下の基準で膜質を評価した。

○: 殆ど無色に近い

△: 少し黄色を帯びている

×: 褐色の着色が著しい

【0034】

【表2】

		膜厚 (Å)	撥水性 (度)	耐擦傷性 (g/cm <sup>2</sup> )	膜質 評価	着色 評価
実 施 例	1	1000	106	250	○	○
	2	1000	104	310	○	○
	3	1000	100	380	○	○
	4	1000	98	280	○	○
	5	1000	90	300	○	○
	6	1000	84	410	○	○
比 較 例	1	1000	38	350	×	×
	2	1000	56	290	×	×
	3	1000	78	180	×	×
	4	1000	92	140	×	×
	5	1000	94	180	△	△
	6	1000	84	240	△	△
	7	1000	65	320	△	△

【0035】

【発明の効果】本発明のスパッタリング装置は、上述の通りであり、真空槽内に設けられた拡散防止具によって、ターゲットA及びBから生じたスパッタ粒子同士の化学反応が抑制されるため、複合膜中の組成欠損が防止されるので、基材上に撥水性と耐擦傷性を兼ね備えた複合膜の形成が可能であり、目的に応じて、複合中の金属酸化物とフッ素系樹脂の比率を変えることにより撥水性と耐擦傷性を制御することができる。また、複合膜は透明性に優れるので、透明性が要求される用途に好適である。従って、本発明のスパッタリング装置で得られた複合膜は、レンズ、ミラー、自動車、建築用窓ガラスやその他の透明基材の保護膜として利用でき、さらにフッ素系樹脂を含有することにより可撓性を有するので、農業用フィルムなどの防汚フィルムとして使用可能である。

【0036】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のスパッタリング装置の一例を示す模式

図である。

【図2】本発明のスパッタリング装置で使用される拡散防止具の一例を示す模式図である。

【図3】図2の拡散防止具を示す平面図である。

【図4】本発明のスパッタリング装置で使用される拡散防止具の他の一例を示す模式図である。

【図5】図4の拡散防止具を示す平面図である。

【図6】従来のスパッタリング装置においてスパッタリングの状態を示す模式図である。

【図7】本発明のスパッタリング装置においてスパッタリングの状態を示す模式図である。

【図8】本発明のスパッタリング装置においてスパッタリングの状態を示す模式図である。

【図9】複合ターゲットを示す側面図である。

【図10】複合ターゲットを示す平面図である。

【符号の説明】

A, B ターゲット

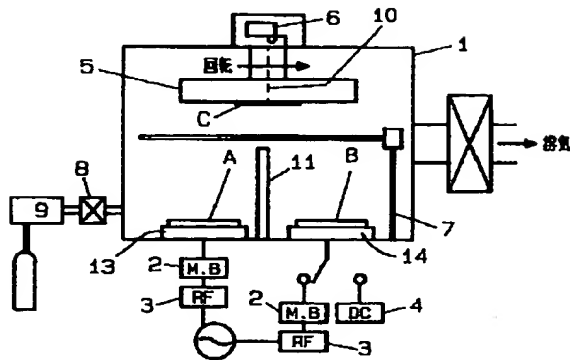
C 基材



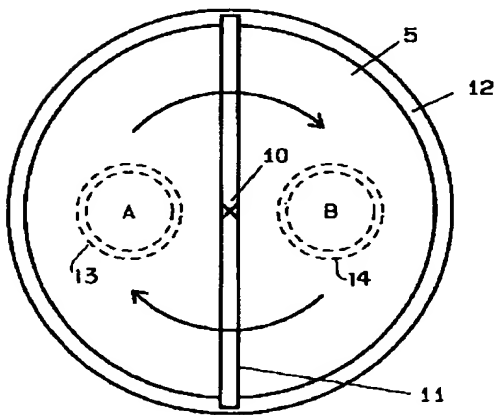
11

- D ターゲットAのスパッター粒子  
 E ターゲットBのスパッター粒子  
 1 真空槽  
 2 マatchingボックス  
 3 高周波電源  
 4 直流電源  
 5 スパッターテーブル  
 6 モーター

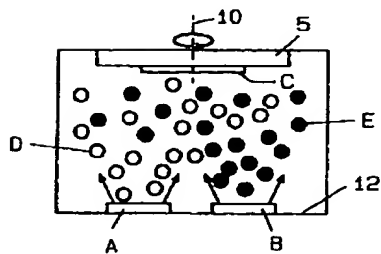
【図1】



【図3】



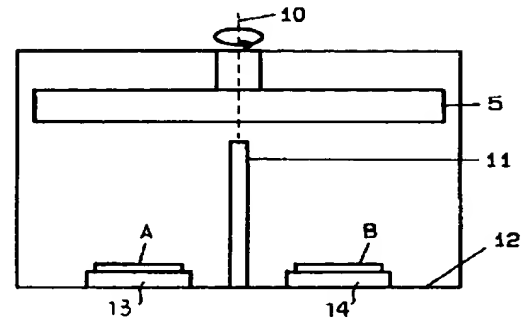
【図6】



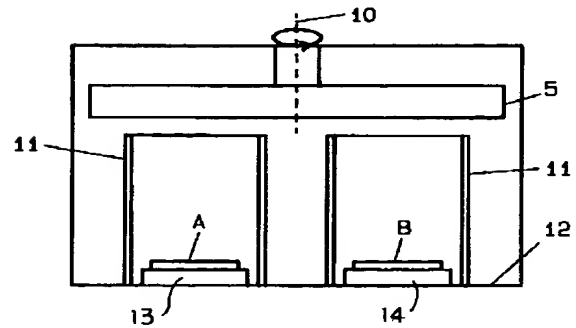
12

- \* 7 シャッター  
 8 ガス導入バルブ  
 9 マスフローコントローラー  
 10 スパッターテーブル回転軸  
 11 拡散防止具  
 13, 14 ターゲット取付具  
 28a SiO<sub>2</sub> ターゲット  
 \* 28b PTFEターゲット

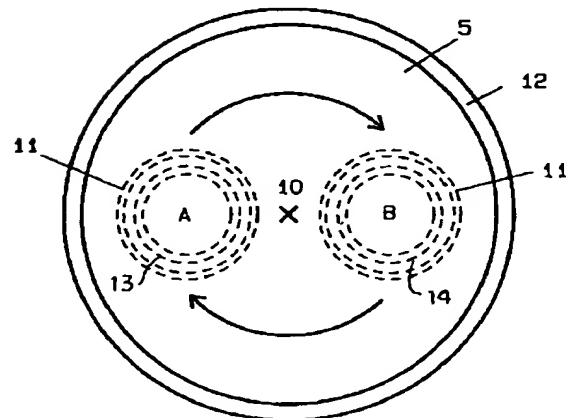
【図2】



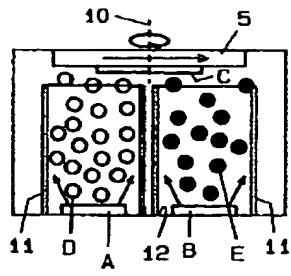
【図4】



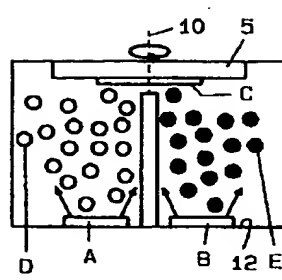
【図5】



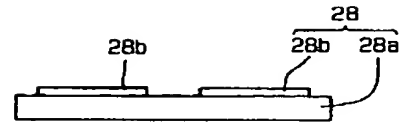
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

